

PUBLICATION NUMBER : 05194064
PUBLICATION DATE : 03-08-93

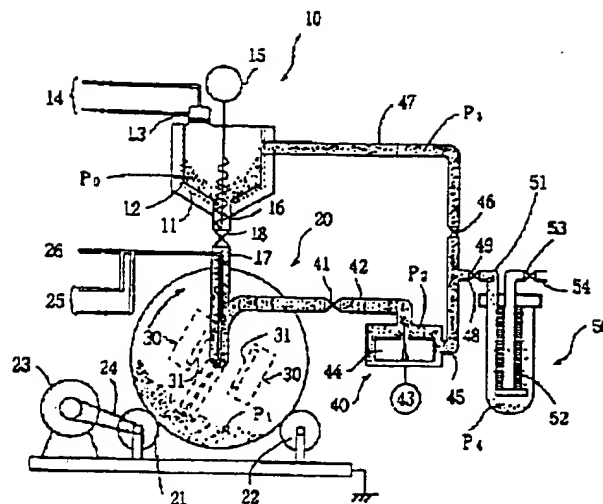
APPLICATION DATE : 21-01-92
APPLICATION NUMBER : 04030049

APPLICANT : NISSHIN STEEL CO LTD;

INVENTOR : TERAOKA KIMIYO;

INT.CL. : C04B 41/88 C23C 14/34

TITLE : CERAMIC PARTICLE COATED WITH METAL AND ITS PRODUCTION



ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a sintered product, resistance thin films, etc., exhibiting stable resistance values by covering the surfaces of ceramic particles with the coating layers of a heat-resistant metal.

CONSTITUTION: In metal-coated ceramic particles, the coating layers of W, Mo or its alloy are formed on the surfaces of the ceramic particles having a particle diameter of 1-10 μ m in a weight ratio of $\geq 40\%$. The coated ceramic particles are produced by receiving the ceramic particles P_1 in a closed rotation drum 20, fluidizing the ceramic particles P_1 by the rotation of a rotation drum 20 and simultaneously forming the continuous coating layers of a heat-resistant metal such as W or Mo or its alloy on the surfaces of the ceramic particles P_1 . Since the coating layers of W or Mo are continuously formed on the surfaces of the ceramic particles, the obtained sintered products, resistance thin films, etc., have tissues in which the respective ceramic particles are uniformly communicated with each other through conductive bridges, thereby giving the product prevented in the irregularity of resistance values and having excellent quality stability.

COPYRIGHT: (C) JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-194064

(43) 公開日 平成5年(1993)8月3日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 41/68	R	7038-1G		
C 2 3 C 14/34		5414-4K		

審査請求 未請求 請求項の数2(全7頁)

(21) 出願番号 特願平4-30049

(22) 出願日 平成4年(1992)1月21日

(71) 出願人 000004561

日新製鋼株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番1号

(72) 発明者 竹島 鉄樹

千葉県市川市高谷新町7番地の1 日新製

鋼株式会社新材料研究所内

(72) 発明者 五ノ井 薫

千葉県市川市高谷新町7番地の1 日新製

鋼株式会社新材料研究所内

(72) 発明者 寺門 公代

千葉県市川市高谷新町7番地の1 日新製

鋼株式会社新材料研究所内

(74) 代理人 芥理士 小橋 信淳 (外1名)

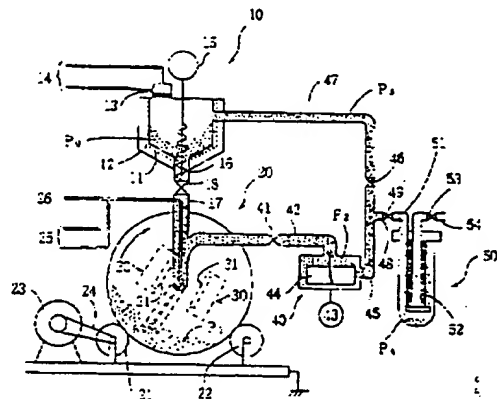
(54) 【発明の名称】 金属コーティングしたセラミックス粒及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 セラミックス粒子の表面を耐熱性金属のコーティング層で覆い、安定した抵抗値を示す焼結体、抵抗薄膜等を得る。

【構成】 金属コーティングされたセラミックス粒は、粒径1～10 μ mのセラミックス粒子の表面に、重量比で40%以上のW、Mo又はその合金のコーティング層が形成されている。密閉された回転ドラム20中にセラミックス粒子P₁を収容し、回転ドラム20の回転によってセラミックス粒子P₁を流動させながら、スパッタリング30によってセラミックス粒子P₁個々の表面に連続したW、Mo等の耐熱性金属又はその合金のコーティング層を形成することにより製造される。

【効果】 W、Mo等のコーティング層がセラミックス粒子の表面に連続して形成されているので、得られた焼結体、抵抗薄膜等は、個々のセラミックス粒子が相互に万遍なく導電性ブリッジで連絡された組織をもつ、そのため、抵抗値にバラツキがなくなり、品質安定性に優れた製品となる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 粒径1～10 μ mのセラミックス粒子の表面に、重量比で40%以上のW、Mo又はそれらの合金のコーティング層が形成されていることを特徴とする金属コーティングしたセラミックス粒。

【請求項2】 密閉された回転ドラム中にセラミックス粒子を収容し、前記回転ドラムの回転によって前記セラミックス粒子を流動させながら、スパッタリングによって前記セラミックス粒子個々の表面に連続したW、Mo又はそれらの合金のコーティング層を形成することを特徴とする金属コーティングしたセラミックス粒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、W、Mo或いはそれらの合金がコーティングされたセラミックス粒及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 W、Mo等の金属は、高温安定性に優れ、抵抗値が高いことから、ヒータ等の抵抗体として使用されている。たとえば、Wフィラメントは、W粉末を所定形状のブロックに焼結し、このブロックにしごき加工、線引き等を繰り返すことにより製造している。また、W粉末をペースト状にし、所定の基体表面に焼き付け、抵抗体薄膜を形成する場合もある。

【0003】 しかし、抵抗体に対する要求が高くなるに応じ、W、Mo等の固有抵抗を超える抵抗値を示す材料が望まれている。この要求に応えるべく、アルミナ粉末とW粉末との混合粉末を焼成することにより抵抗体を製造する方法が一部で試みられている。得られた焼結体は、導電性のW及び絶縁性のアルミナが相互に分散した組織をもっており、非常に高い抵抗値を示す。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 アルミナ-Wの混合粉末を焼結して得られた抵抗体は、抵抗値のバラツキが大きい。また、同じ焼結体から製造された部材についても、異なる抵抗値を示すことがある。この傾向は、アルミナ-Wのペーストを基体表面に焼き付けて形成した抵抗薄膜においても同様である。

【0005】 抵抗値のバラツキは、マトリックスにおけるWの分散状態が不規則になっていることに起因するものと推察される。バラツキを解消させるためには、個々のアルミナ粒子にWコーティングを施した原料を焼結することが考えられる。しかし、コーティング原料の焼結によって得た焼結体においても、依然として抵抗値にバラツキがみられる。このバラツキのため、アルミナ-W系の抵抗体は、信頼性に欠け、実用化されるまでに至っていない。

【0006】 抵抗値のバラツキは、アルミナ-W系に限ったものではなく、金属成分としてMo或いはW系、M

o系合金を使用し、またセラミック性成分としてシリカ、サイアロン等の他のセラミックスを使用した場合も同様である。

【0007】 本発明は、このような問題を解消すべく案出されたものであり、セラミックス粒子に施されるコーティング層の重量比を特定することによって、抵抗値にバラツキのない品質安定性に優れた抵抗体等を製造するのに適したコーティング粒子を提供することを目的とする。

10 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明のセラミックス粒子は、その目的を達成するため、粒径1～10 μ mのセラミックス粒子の表面に、重量比で40%以上のW、Mo又はそれらの合金のコーティング層が形成されていることを特徴とする。

【0009】 また、このセラミックス粒子は、密閉された回転ドラム中にセラミックス粒子を収容し、前記回転ドラムの回転によって前記セラミックス粒子を流動させながら、スパッタリングによって前記セラミックス粒子個々の表面に連続したW、Mo又はそれらの合金のコーティング層を形成することを特徴とする。

【0010】

【作 用】 本発明のセラミックス粒子は、粒径が1～10 μ mであり、粒子表面に実質的に連続したコーティング層が形成されている。連続したコーティング層をもつセラミックス粒子は、回転ドラム中の密閉雰囲気の中で、セラミックス粒子を流動させながらスパッタリングすることによって製造される。また、個々のセラミックス粒子の表面が連続したコーティング層で覆われているので、たとえば焼結時等において高温に加熱されたとき、コーティング層がブリッジとなって隣接するセラミックス粒子相互が結合される。

【0011】 個々のセラミックス粒子が導電性のブリッジで接続された構造のため、セラミックス粒子が電気的にみて直列接続され、電流の入力端及び出力端における電流分布が均一になる。また、電流の方向に対し垂直方向における各点は、全て等電位に維持される。しかも、ボアに起因するショートもない。その結果、本発明のセラミックス粒子から製造された抵抗体或いは抵抗薄膜は、全体として均一な抵抗値を示す。

【0012】 これに対し、W粉末とセラミックス粉末とを混合した粉末混合物を焼結したもので、ミクロ的にみてW粉末の分布が個々のセラミックス粒子周辺で不均一になることが避けられない。すなわち、十分なW粉末が存在する箇所では導電性のブリッジにより隣接するセラミックス粒子相互が結合されるが、W粉末の分布がない箇所や分布量が不足する箇所では、セラミックス粒子相互の間にブリッジが形成されない。この傾向は、個々のセラミックス粒子表面に形成したコーティング層が点状、島状等の不連続な皮膜の場合にもみられる。

【0013】従来の焼結体における抵抗値のバラツキは、この不均一なW粉末の分布に原因があるものと推察される。すなわち、ブリッジが形成されていないセラミックス粒子相互の間は電気的に遮断されており、局部的に極めて高い抵抗値を示す。他方、ブリッジで接続されたセラミックス粒子の間は、ブリッジを形成するW、Mo本来の抵抗値が示される。その結果、同じ焼結体であっても、部分的に抵抗値が変動し、信頼性が低下する。

【0014】セラミックス粒子の表面に形成されたコーティング層が連続皮膜であるか否かは、セラミックス粒子に対するコーティング層形成元素の重量比で表される。W、Mo等のコーティング層形成元素の重量比が40%以上であれば、コーティング層が実質的に連続皮膜となっており、粒子表面が外部に直接露出することがなくなる。しかし、コーティング層形成元素の重量比が40%を下回るようになると、粒子表面にW、Mo等が点状或いは島状に折出し、セラミックス粒子が剥出しになった露出部分がみられる。

【0015】コーティングされるセラミックス粒子としては、アルミナ、シリカ、サイアロン、窒化アルミ、窒化硼素、タンガス、タンカーバイド等種々のものがあり、連続したコーティング層を形成する上で、1~10 μ mの粒径をもったものが使用される。粒径が1 μ m未満であると、粒子相互の間隔が極めて小さくなり、スパッタリングにより飛翔したコーティング層形成元素が個々のセラミックス粒子の表面に行き渡らなくなる。逆に、10 μ mを超える粒径では、コーティング層形成元素の折出状態の均一性に与える粒子表面の凹凸の影響が大きくなると共に、回転ドラム中でセラミックス粒子を流動させるとき、粒子の偏った流動に起因して粒子表面の一部のみにコーティング層が形成され易くなる。

【0016】実質的に連続したコーティング層が形成されたセラミックス粒子は、セラミックス粒子に対するコーティング層の重量比を変えることによって、用途に応じて導電性と抵抗値とを調和することができる。たとえば、コーティング層の重量比を多くすると、抵抗値がW、Moの固有抵抗に近くなり、W、Moの熱伝導性を活用した放熱性に優れた抵抗体が得られる。他方、コーティング層の重量比を40%を超える低い値に設定すると、高い抵抗値を持つ抵抗体が得られる。

【0017】セラミックス粒子をスパッタリングする装置としては、従来から粉末コーティング用に開発されている種々の装置を使用することができる。たとえば、セラミックス粒子で形成した流動層をスパッタリングする形式や、セラミックス粒子の繰返し落下流をスパッタリングする形式等がある。

【0018】また、本発明者等が特開平2-153068号公報で紹介したスパッタリング装置も使用可能である。このスパッタリング装置は、図1に示すように、コーティング前のセラミックス粒子Pが収容された減圧

加熱処理室10を回転ドラム20に接続している。また、スパッタリング源30から飛翔した金属によってコーティングされたセラミックス粒子Pを流体ジェットミル40及び固気分離装置50を経て回転ドラム20から取り出す排出系が設けられている。

【0019】減圧処理室10は、加熱コイル11で電気加熱される容器12を備えている。容器12の内部空間は、フィルター13を介して排気系14に接続されている。減圧処理室10内で減圧処理されたセラミックス粒子Pは、モータ15で駆動されるスクリーフィーダ16により、供給導管17を経て回転ドラム20の内部に供給される。なお、供給導管17の途中には開閉弁18が設けられている。回転ドラム20に送り込まれるセラミックス粒子Pの流量は、スクリーフィーダ16の回転速度に基づき制御される。供給導管17の先端部は、回転ドラム20の軸方向端部から回転ドラム20の内部空間に開口している。

【0020】回転ドラム20は、駆動ロール21及び従動ロール22で支持されている。駆動ロール21には、モータ23との間に駆動ベルト24が掛け渡されている。モータ23の動力は、駆動ベルト24を介して駆動ロール21に伝達され、回転ドラム20を矢印で示す方向に回転させる。供給導管17から回転ドラム20の軸方向端部に供給されたセラミックス粒子Pは、回転ドラム20の回転に伴ってドラム軸全長に分配される。

【0021】回転ドラム20の内部は、排気系25を介して真空排気される。また、キャリアガスとして不活性ガス等を回転ドラム20の内部に送り込むため、ガス導入管26が回転ドラム20の内部に開口している。排気系25の配管やガス導入管26は、供給導管17に挿通され、回転ドラム20の軸方向端部から回転ドラム20の内部に臨ませている。これにより、回転する回転ドラム20に対し、排気系25の配管やガス導入管26等を固定することができる。

【0022】回転ドラム20の内部に、スパッタリング源30が設けられている。スパッタリング源30は、供給導管17が挿入された端面とは反対側の端面で、適宜の軸受けで気密支持されたアームによって回転ドラム30内に同定配置されている。スパッタリング源30は、回転ドラム20の軸方向長さより若干短いターゲット31を備えている。

【0023】ターゲット31からの皮膜形成用金属は、回転ドラム20の軸方向はほぼ全長に分配されたセラミックス粒子Pに向けて飛翔する。なお、スパッタリング源30は、点線で示すように回転ドラム20の回転方向を考慮した適宜の傾斜角度でセラミックス粒子Pに対向する。

【0024】回転ドラム20は、開閉弁41を備えた排出導管42で流体ジェットミル40に接続されている。流体ジェットミル40には、モータ43で駆動されるブ

ロベラ44が組み込まれている。排出導管42から気流搬送されたセラミックス粒子Pは、モータ43で高速回転されているプロベラ44に衝突する。これにより、セラミックス粒子Pは、団塊化することなく、独立した個々の粒子Pに分断される。

【0025】スパッタリングされたセラミックス粒子Pを切り出すとき、開閉弁18を閉じて減圧処理室10と回転ドラム20の内部空間との連絡を遮断し、開閉弁41を開き回転ドラム20の内部を流体ジェットミル40に連通させる。そして、ガス導入管26から不活性ガスを少しづつ回転ドラム20に送り込むと、セラミックス粒子Pは、送り込まれた不活性ガスをキャリアガスとして、流体ジェットミル40に搬出される。

【0026】流体ジェットミル40の排出導管45は、開閉弁46を介して循環パイプ47に接続されている。また、排出導管45から分岐した分岐排出導管48は、開閉弁49を介し固気分離装置50の導入管51に接続されている。固気分離装置50は、筒状のフィルター52を備え、開閉弁53を備えた排気管54をフィルター52の内部に臨ませている。

【0027】固気分離装置50に至る分岐排出導管48の開閉弁49を閉じ、開閉弁46を開き排出導管45と循環パイプ47とを連通させると、セラミックス粒子は、減圧処理室10の容器12→回転ドラム20→流体ジェットミル40→容器12の循環路を流れ、スパッタリング源30から飛翔した金属によるスパッタリング処理に繰り返し供される。スパッタリングの繰り返しにより、セラミックス粒子Pの表面に、所定のコーティング層が形成される。

【0028】セラミックス粒子Pの表面に形成されたコーティング層が連続状になった段階で、開閉弁46を閉じ、開閉弁49を開いて流体ジェットミル40を固気分離装置50に連通させる。これにより、流体ジェットミル40内のセラミックス粒子Pは、キャリアガスと共に導入管51を経て固気分離装置50に送り込まれる。なお、コーティング層が連続的になったか否かは、循環路47を流動しているセラミックス粒子Pのサンプリング調査によって判定することができる。

【0029】固気分離装置50に送り込まれたセラミックス粒子Pは、導入管51から広い内部空間に放出され、固気分離装置50の底部に堆積する。堆積したセラミックス粒子Pは、定期的又は連続的に取り出され、製品となる。他方、キャリアガスは、セラミックス粒子Pから分離し、フィルタ52を透過する。そして、排

気管54を経て、系外に排気される。

【0030】

【実施例】図1に示したスパッタリング装置を使用し、平均粒径 $3\mu\text{m}$ のアルミナ粒子の表面にWのコーティングを施した。スパッタリング条件は、次の通りである。

【0031】内径200mm、軸方向長さ200mmの回転ドラム20に、アルミナ粒子0.2kgを投入し、減圧処理室10を 3×10^{-3} Paに減圧した。そして、ガス導入管26からArガスを流量 $15\text{cm}^3/\text{分}$ で回転ドラム20に導入した。アルミナ粒子は、回転ドラム20→流体ジェットミル40→循環パイプ47を経て減圧処理室10の容器12に送り込まれ、加熱コイル11で200℃に30分間加熱した。これにより、アルミナ粒子は、乾燥・脱ガス処理された。

【0032】回転ドラム20の内部雰囲気をArガスで完全に置換した後、減圧処理室10から回転ドラム20にアルミナ粒子を移した。そして、回転ドラム20を5r.p.m.の回転速度で回転させながら、 3×10^{-3} Paの減圧下でマグネトロン方式によるスパッタリングを行った。なお、スパッタリング源30には、周波数が13.56MHzで出力が二、5kWのマグネトロントイプを2個備え、ターゲット31として純度99.9%のW板を取り付けたものを使用した。

【0033】1時間後にスパッタリングを中断し、アルミナ粒子を流体ジェットミル40に送り、団塊状のアルミナを個々の粒子に分断した。分断されたアルミナ粒子には、重量比で10%のWコーティング層が形成されていた。このアルミナ粒子を、循環パイプ47を経て減圧処理室10に返送した。次いで、減圧処理室10から回転ドラム20にアルミナ粒子を送り、再度のスパッタリングを行った。このスパッタリングを繰り返すことにより、アルミナ粒子の表面に所定厚みのWコーティング層を形成することができた。

【0034】スパッタリング処理されたアルミナ粒子を表面観察し、Wコーティング層の形態を調査した。調査結果を、表1に示す。表1から明らかなように、アルミナ粒子に対するWコーティング層の重量比が40%以上で、アルミナ粒子表面を連続的に覆っているWコーティング層が形成されていることが判る。これに対し、Wコーティング層の重量比が40%未満の場合、点状の不連続なWコーティング層がアルミナ粒子の表面に形成されていた。

【0035】

【表1】

表1: Wコーティング層の重量比と形態との関係

適 用	スパッタリング 繰り返し回数	Wコーティング 層の重量比	Wコーティング 層の形態
比較例	1	10	点 状
"	2	20	点状、一部島状
"	4	30	島 状
本発明例	6	40	連続した皮膜 ^{*1}
"	9	50	連続した皮膜 ^{*1}
"	14	60	連続した皮膜 ^{*2}
"	21	70	連続した皮膜 ^{*2}

注: *1はアルミナ粒子の表面が一部露出した状態の皮膜を、*2はアルミナ粒子の表面を完全に覆った皮膜をいう。

【0036】次いで、重量比で40%のWコーティング層が形成されたアルミナ粒子を所定形状に成形したものをTa製ルツボに収容し、常圧の還元性雰囲気中で温度1600℃に60分間保持することにより焼結した。焼結体は、Wコーティング層を介してアルミナ粒子が強固に結合されていた。これに対し、重量比で30%のWコーティング層が形成された比較例のアルミナ粒子を同様な条件下で焼結したところ、ブリッジで連絡されてい

30 観察された。

【0037】同様に製造された各焼結体の抵抗値を測定し、抵抗値とコーティング層の重量比との関係を調べた。調査結果を、表2に示す。表2から明らかなように、抵抗値は、Wコーティング層の重量比が増加するに依りて低下する一般的な傾向を示す。そして、本発明例の焼結体は安定した抵抗値を持っているのに対し、比較例の焼結体の抵抗値はバラツキが多く品質安定性に欠けるものであった。なお、表2における偏差率は、平均値に対する標準偏差の比率を百分率で表したものである。

【0038】

〔表2〕

表2: コーティング層の重量比と抵抗値との関係

適用	コーティング層 の重量比(%)	焼結体の抵抗値	
		平均値 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	偏差率 (%)
比較例	10	5.9×10^1	23.7
"	20	1.7×10^1	13.2
"	30	3.2	10.7
本発明例	40	5.2×10^{-1}	5.5
"	50	2.8×10^{-1}	3.8
"	60	1.4×10^{-1}	4.0
"	70	6.0×10^{-2}	2.7

【0039】この対比から明らかなように、重量比で40%以上のWコーティング層を形成したアルミナ粒子を焼結原料として使用するとき、得られた焼結体の抵抗値は、コーティング層の重量比に基づいてほぼ一定した値を示す。すなわち、必要とする抵抗値をもつ焼結体は、それに応じた重量比でWコーティング層が形成されたアルミナ粒子から製造されることが判る。これに対し、Wコーティング層の重量比が40%未満のアルミナ粒子を焼結原料とする場合、抵抗値のバラツキが大きく、品質安定性に欠ける焼結体となった。

【0040】このような効果は、コーティング層形成元素としてMo或いはW、Mo等の合金を使用した場合にも同様であった。また、アルミナに代えて、シリカ、サファイア等の他のセラミックス粒子にコーティング層を形成したものを焼結原料とした場合にも同様な傾向がみられた。更に、コーティングされたセラミックス粒子をペースト状にして基体表面に塗布・焼き付けすることにより形成した抵抗薄膜においても、コーティング層の重量比と高い相関関係をもって抵抗値を調節することができた。

【0041】

〔発明の効果〕以上に説明したように、本発明においては、セラミックス粒子の表面をW、Mo等の遷移コーティング層で覆うことにより、焼結体、焼成薄膜等の品質安定性を向上させている。たとえば、抵抗体として使用するとき、コーティング層の重量比に対応して、バラツキが少なく一定した抵抗値を示す製品となる。また、コーティング層の重量比を選択することにより、放熱性と電気伝導性との間にバランスがとれた材料となる。そのため、たとえば半導体パッケージ用抵抗ペーストとして使用することもできる。

〔図面の簡単な説明〕

〔図1〕 アルミナ粒子にコーティング層を形成するスパッタリング装置の一例

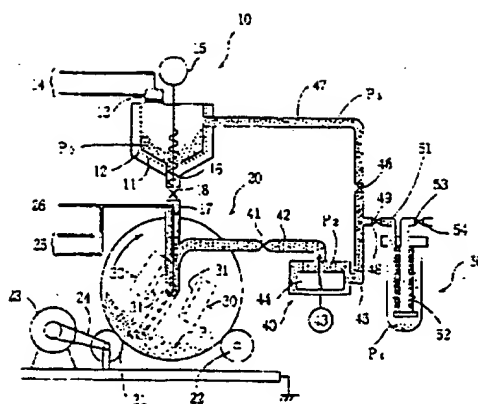
〔符号の説明〕

10 減圧処理室 20 回転ドラム 30
スパッタリング源
40 流体ジェットミル 47 循環パイプ 50
同気分離装置

(7)

特開平5-194064

【图 1】



THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)